

Citation 6

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—74577

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58識別記号  
1 0 4庁内整理番号  
7158—4G⑭ 公開 昭和58年(1983)5月6日  
発明の数 5  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 透明なオキシ窒化アルミニウムおよびその製造法

アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州アシュランド・パイン・ヒ  
ル・ロード113

⑯ 特 願 昭57—151658

⑰ 発 明 者 レオナード・イー・ドルハート  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州マルデン・クレストビュー  
・ドライブ30

⑱ 出 願 昭57(1982)8月31日

優先権主張 ⑲ 1981年8月31日 ⑳ 米国(US)  
㉑ 297896㉒ 発 明 者 リチャード・エル・ジェンティ  
ルマン  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州アクトン・リリアン・ロー  
ド5㉓ 出 願 人 レイセオン・カンパニー  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州カウティ・オブ・ミドル  
セックス・レキシントン(番地  
なし)

㉔ 発 明 者 エドワード・エイ・マガイア

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書の浄書(内容に変更なし)  
明 細 書

## 1 [ 発 明 の 名 称 ]

透明なオキシ窒化アルミニウムおよびその製造  
法

## 2 [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. 理論密度の少なくとも98%の密度、0.3～5ミクロンの波長範囲において少なくとも20%のインライン透過率、および3 mrad より小さい分解角度を有する立方体のオキシ窒化アルミニウム物体。
2. 少なくとも98%の密度と0.3～5ミクロンの波長範囲において少なくとも20%のインライン透過率を有するドーブしたオキシ窒化アルミニウム物体。
3. 前記オキシ窒化アルミニウム物体は、実質的に単一相のオキシ窒化アルミニウムから形成され、そしてホウ素およびリットリウムでドーピングされている特許請求の範囲第2項記載のオキシ窒化アルミニウム物体。
4. 前記物体は200ミクロンの平均粒度をも

つ多結晶質である特許請求の範囲第3項記載の  
オキシ窒化アルミニウム物体。

5. 単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末を形成し、

前記粉末を前もつて決定した形状の生の物体  
にプレスし、そして前記生のオキシ窒化アルミニウム物体を窒素  
雰囲気中で焼結する、工程からなる密なオキシ窒化アルミニウム物体  
の製造法。6. 前記焼結工程は複数のドーピング剤の存在  
で実施する特許請求の範囲第5項記載の方法。7. 前記焼結工程は、前記固体の単一相のオキ  
シ窒化アルミニウムの拡散により多孔性を排除  
すると同時に過度の粒子の生長を防止するため  
に十分な温度および長さの時間、実施する特許  
請求の範囲第6項記載の方法。8. 均質な単一相のオキシ窒化アルミニウム粉  
末を形成し、

前記粉末を前もつて決定した形状の生の物体

にプレスし、

そして

窒素雰囲気中で前記物体をドーピング剤の存在で焼結する、

工程からなる実質的に透明なオキシ窒化アルミニウム物体の製造法。

9. 前記焼結工程は、前記固体の単一相のオキシ窒化アルミニウムの拡散により多孔性を排除すると同時に過度の粒子の生長を防止するために十分な温度および長さの時間、実施する特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. 前記単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末は、1.0ミクロンより小さい平均粒度を有する特許請求の範囲第8項記載の方法。

11. 前記オキシ窒化アルミニウム形成工程は、窒化アルミニウムと酸化アルミニウムとの均質な混合物を形成し、前記酸化アルミニウムは前記混合物の63～70モル%を形成し、

前記混合物を、単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末に実質的に変わるまで、焼成し、そして

15. 前記ドーピング剤はイットリウムおよびホウ素またはそれらの化合物からなる特許請求の範囲第8項記載の方法。

16. 前記ドーピング剤は焼結した物体中に微量で存在する特許請求の範囲第8項記載の方法。

17. 前記ドーピング剤は前記焼結工程の一部の間蒸気相中に存在する特許請求の範囲第15項記載の方法。

18. 前記焼結工程において、ドーピング剤の蒸気は前記物体へ移行し、その中に全体にわたって拡散する特許請求の範囲第17項記載の方法。

19. 前記焼結物体は0.5重量%以下の前記ドーピング剤を含む特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. 前記ドーピング剤は、前記焼結工程の間粒界に液相を生成する特許請求の範囲第18項記載の方法。

21. 1.0ミクロン以下の平均粒子大きさを有する実質的に均質な単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末を形成し、

て

前記オキシ窒化アルミニウム粉末を1.0ミクロンより小さい平均粒子大きさに小さくする、工程からなる特許請求の範囲第8項記載の方法。

12. 前記均質混合物調製工程は、それぞれ、少なくとも97%と99%の純度と、74ミクロンより小さい粒度を有する窒化アルミニウム粉末と酸化アルミニウム粉末を混合し、そしてこの混合物を十分に混合し、平均粒子大きさがほぼ1.0ミクロンに減少するまでボールミリングすることからなる、特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 酸化イットリウムを窒化アルミニウムと酸化アルミニウムとの混合物へ0.5重量%までの量で加える工程を含む、特許請求の範囲第11項記載の方法。

14. 前記焼結工程は、1900℃より高いがオキシ窒化アルミニウムの固相線温度より低い温度において、少なくとも20時間の期間実施する特許請求の範囲第8項記載の方法。

前もつて決定した形状の生の物体を前記単一相粉末から形成し、そして

前記物体をイットリウムおよびホウ素のドーピング剤の存在下にかつ窒素雰囲気中で、前記オキシ窒化アルミニウムの物体をそれが固体の単一相にある間実質的に高密度化するために十分な温度および長さの時間、焼結する、

工程からなる実質的に透明なオキシ窒化アルミニウム物体の製造法。

22. 前記ドーピング剤は前記焼結した物体中に微量で存在する特許請求の範囲第21項記載の方法。

23. ドーピング剤は、焼結した物体中に、前記生の物体の0.5重量%より少ない量で存在する特許請求の範囲第21項記載の方法。

24. 前記焼結は、1900℃ないしオキシ窒化アルミニウムの固相線温度の範囲において、20～100時間の範囲内の期間実施する特許請求の範囲第21項記載の方法。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、耐久性の透明なセラミック化合物に関する。可視範囲および赤外範囲において実質的な透過性および像映能力を要する用途に、これらの化合物が要求される。これらの要求は軍事的および商業的用途において見出すことができる。たとえば、赤外線に透明なドームはミサイルに必要であり、そして透明なエンベロブは種々の型の蒸気ランプに必要である。多くの透明な材料はこれらの用途において適当に耐久性がなく、こうして、研究は透明なセラミックの開発に向けられてきた。多くのセラミック化合物は耐久性の要件を満足するが、これらの用途に十分な程度に透明ではない。たとえば、アルミナは十分にかたい材料であるが、主な問題はそれが十分に透明でなく、そして光を過度に散乱することである。候補材料についての追加の考慮は製造のコストであり、こうして、これらの窓の個々の処理を要する方法はコストの観点から実施不能な代替法のままである。この面から、段造法およびホットプレス法は望ましくない。これはパッチ処理法を望ましい実施可

られることを発見した。さらに、本発明の焼結パラメータは、粒界における液相が焼結の早い段階の間起こるようなものであることが、わかつた。

本発明によれば、理論密度の少なくとも98%の密度、0.3~5ミクロンの波長範囲における少なくとも20%のインライン透過率、および3 mrad よりすぐれた分解角度を有する立方体のオキシ窒化アルミニウム物体が提供される。

さらに、本発明によれば、均一な単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末を形成し、前記粉末を前もって決定した形状の生の物体にプレスし、そして前記生の物体をドーピング剤の存在で窒素雰囲気中で焼結する工程からなる、実質的に透明なオキシ窒化アルミニウム物体の製造法が提供される。好ましくは、前記オキシ窒化アルミニウム粉末は1.0マイクロメートルより小さい平均粒子大きさを有し、前記ドーピング剤はホウ素およびイットリウムまたはそれらの化合物からなり、そして前記焼結工程は1900℃より高いが、オキシ窒化アルミニウムの固相線温度よりも低い温度において、

能な代替法として残し、そして焼結は単一の実験において複数の単位の製造に適する。しかしながら、透明セラミックの焼結は広く知られておらずまた実施されていない。

オキシ窒化アンモニウムは、多スペクトル透過能力を要する用途のための有望な候補材料である。焼結したオキシ窒化アルミニウム物体の製造を試みる唯一の既知の先行技術は、米国特許第4,241,000号に記載されており、ここで先駆物質の粉末を混合し、そして焼結工程を用いて先駆物質の粉末を反応させかつ焼結して、オキシ窒化アルミニウム物体を製造する。問題は、得られる材料が前述の用途に十分に透明でないということである。

これらおよび他の問題は、立方体のオキシ窒化アルミニウムを焼結して透明なセラミック窓を製造する本発明の方法によつて、解決される。立方体のオキシ窒化アルミニウムの均質な粉末から出発し、そして特定の添加剤を用いると、可視範囲と赤外範囲との両者において適切に透明な窓が得

少なくとも20時間の間である。

本発明の方法は、実質的に均質なオキシ窒化アルミニウム粉末を使用して、透明な焼結されたオキシ窒化アルミニウム物体を製造する。均質な立方体のオキシ窒化アルミニウム粉末は、次の方法によつて製造できる。30~37モル%の窒化アルミニウムと70~63モル%の酸アルミニウム(アルミナ)とからなる混合物を調製する。酸化アルミニウムは、通常アルファ型から成る。両成分は、粒子大きさが74マイクロメートルより大きくない微粒子粉末である。窒化アルミニウムは97~98%のレベルの純度を有し、一方酸化アルミニウムは99.9%以上の純度である。この混合物は、アルミナミル中でアルミナの粉碎媒体とミリング媒体としてメタノールを用いて、ボールミリングする。好ましいミリング期間は16時間である。次いで、この混合物を乾燥し、焼成のためアルミナるつぼに入れる。焼成は、1600~1750℃の温度範囲において4時間0~5 psig の圧力範囲の圧力において流れない窒素雰囲気中

で、実施する。焼成の間、アルミナは窒化アルミニウムと反応して、立方体のオキシ窒化アルミニウム化合物を形成する。焼成したオキシ窒化アルミニウム粉末は、アルミナミル中で、アルミナ粉末媒体とミリング媒質としてメタノールを用いて、さらにボールミリングする。好ましいミリング期間は72時間である。これにより、平均粒子大きさが1.0マイクロメートルより小さい、単一相のオキシ窒化アルミニウム粉末が生ずる。次いで、このスラリーを完全に乾燥する。後述するように、少量のドーピング添加剤を、この時点においてオキシ窒化アルミニウムへ、あるいは第2ミリング工程前に、加えることができる。あるいは、ドーピング添加剤は後に添加することができる。唯一の要件は、焼結工程の間物体中に存在する添加剤の合計量が、生の物体のほぼ0.5重量%を超えないということである。オキシ窒化アルミニウム粉末を前もって決定した形状のゴムの型に入れ、15,000 psi より大きい圧力で均衡にプレスして、焼結において用いる生の物体を製造する。製

のオキシ窒化物の生の物体を、窒化ホウ素容器中で焼結した後、本発明の方法により、予期されない透明性が得られることを発見した。分光分析によると、第1試料は微量でホウ素とイットリウムの両者を含有することが明らかにされた。1925℃の温度において24時間焼結すると、透明なオキシ窒化物の物体は、100 ppmのホウ素および600 ppmのイットリウムの添加物のドーピングを有する。酸化イットリウムをイットリウム源として混合物中に使用する場合、必要な $Y_2O_3$ の重量%は生の物体の0.075%であつた。このオキシ窒化アルミニウムの焼結した試料の密度は理論値の99%より大きく、4ミクロンにおける、1.78 mmの試料厚さについての、インライン透過率は43%であり、そして分解角相は0.5 mradである。インライン透過率は、0.3~5ミクロンの範囲において少なくとも40%である。

密度はアルキメデス法により測定し、インライン透過率は457パーキン-エルマー格子赤外分光光度計を用いて測定し、そして分解角は標準の

作された生の物体を焼結室内の容器中で固体する。容器は窒化ホウ素から完全になるか、あるいは部分的に窒化ホウ素と部分的にモリブデン金属とから構成されている。少量のドーピング添加剤をここで製作した生の物体と容器に交互に入れることができる。添加剤は酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、および添加剤の混合物の形であることができる。ここで添加剤は混合物の100重量%までを構成することができる。好ましい添加剤は酸化イットリウムであるが、元素状イットリウムまたは他の化合物の形を使用することもできる。次いで、焼結を0~5 psig の流れない窒素の雰囲気中で実施する。用いる焼結温度は、1900℃より高いが、ほぼ2140℃であるオキシ窒化アルミニウムの固相線温度より低かつた。焼結は20時間の最小から100時間まで実施できる。得られる多結晶質焼結物体は、200ミクロンの平均粒度を有する。

5重量%の酸化イットリウムを含有する第2オキシ窒化物の生の物体と一緒に、第1アンドープ

USAF 1951分解試形パターンを用いて測定した。

同様な試料を、1940℃において、他のプロセスのパラメーターを同一に保持して、焼結した。ホウ素のドーピングは100 ppmで同一であつたが、イットリウムのドーピングはわずかに800 ppmに増加した。こうして、同等のドーピングを得るためには $Y_2O_3$ の要求量は0.10重量%である。密度は理論的密度の99%より大の同じにとどまり、4ミクロンにおける、1.78 mmの厚さについて、インライン透過率は41%であり、そして分解角度は0.5 mrad にとどまつた。

他の試料を1940℃で20時間焼結し、そして100 ppmのホウ素のドーピング、1500 ppmのイットリウムのドーピング、0.19等価 $Y_2O_3$ 重量%に相当する、を有し、そして理論密度の98%より大の密度、4ミクロンにおける、1.90 mmの試料厚さについての、21%のインライン透過率および3 mrad の分解角度を有する、焼結物体が得られた。0.3~5ミクロン範囲にわ

たつて少なくとも20%のインライン透過率をもつ透明なオキシ窒化アルミニウム窓を製造するためには、0.5重量%の酸化イットリウムの等価ドーピングまでの微量を使用できる。

0.013重量%の $Y_2O_3$ の量に等しいイットリウムのドーピングを有するイットリウムドーブト試料を、1925℃において24時間焼結した。不透明の試料が得られた。こうして、改良された光学的性質をもつ試料を得るためには、最小量のイットリウムのドーピングが必要であることが指摘される。有効な試料の値を外挿することにより、イットリウムのドーピングの最小量は0.02重量%の $Y_2O_3$ に等しいと信じられる。

イットリウム添加剤それ自体は、試料の近くにあるいは蒸気の形で存在する必要はないことを、理解すべきである。便宜上、添加剤は焼結前にオキシ窒化アルミニウム粉末中に混合することができるが、そうでなければ、それを生の物体と直接に接触させて配置する必要はない。再び、選択した添加剤は、オキシ窒化アルミニウムの蒸気ド

ピングのために、焼結室内に存在することである。同様に、ホウ素は他の化合物と混合しないでさえ、同様に添加剤であることを理解すべきである。容器を形成する化合物の一部分として、焼結室内のホウ素の存在は、オキシ窒化アルミニウムのホウ素蒸気ドーピングを得るために十分である。こうして、本発明は、オキシ窒化アルミニウムの現場の蒸気ドーピングを生成するために、添加剤を焼結質へ導入する他の方法を包含する。

焼結は、特別の添加剤を存在させることにより、さらに詳しくは、使用するイットリウムおよび容器中に存在するホウ素により、増進することがわかつた。その機構は、次のとおりであると信じられる。オキシ窒化アルミニウムと試料中に存在する過剰量のアルミニウムとの混合物は、 $Al_xO_y$ ガス種の有意に高い蒸気圧を有する。 $Al_xO_y$ は容器中に存在する近くの窒化ホウ素と反応して、 $B_2O_3$ ガスおよび/または $AlBO_2$ ガス+ $AlN$ 固体を生成する。 $B_2O_3$ および/または $AlBO_2$ の蒸気は、オキシ窒化アルミニウムへ移行し、それ

と反応して、粒界に液相を生成し、この液相は焼結の早い段階を増進する。 $B_2O_3$ は、また、イットリウムのドーピング源、たとえば、隣接する源からあるいは試料へ加えられた $Y_2O_3$ からの酸化イットリウム蒸気と相互作用して、 $YBO_2$ ガスを生成する。この $YBO_2$ 蒸気はオキシ窒化アルミニウムへ移行し、それをホウ素およびイットリウムでドーピングする。この添加剤のドーピングは、溶質を制動させるかあるいは第2相の沈殿が粒界に刺し通るのを防止し、こうして、そうでなければ粒子内に孔を捕捉させることがある過度の粒子の生長を防ぐことによつて、焼結の最終の段階を促進すると信じられる。

## 手続補正書(方式)

昭和57年12月3日

特許庁長官 若杉和夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第15158号

2. ~~発明~~の名称  
考案

透明なオキシ窒化アルミニウムのホウ素の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人  
住所

名称 (783) レイセオン・カンパニー

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206号室

氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

## 5. 補正命令の日付 昭和57年11月30日(発送日)

## 6. 補正の対象

タイプした明細書

## 7. 補正の内容

別紙を通り(また、明細書の内容) (57,427,4)

特許庁